Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

von

Friedrich Reinitzer,

Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität in Prag.

Aus dem pflanzenphys. Institute des Prof. Ad. Weiss
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren theilte ich das Ergebniss einiger Untersuchungen[1] über ein in der Wurzel der Möhre vorkommendes Cholesterin mit, welches von Aug. Husemann den Namen Hydrocarotin erhalten hat. Ich führte damals aus, dass dasselbe, wenn auch nicht in der von Husemann vermutheten Art, mit dem rothen Farbstoff der Möhren, dem Carotin, in Zusammenhang zu stehen scheine und durch letzteres wieder mit dem Chlorophyllfarbstoffe. Es musste daher von Interesse sein, die nähere Natur dieses Körpers zu ergründen. Da derselbe jedoch schwierig in grösserer Menge zu beschaffen ist, anderseits aber die Cholesterine untereinander eine grosse Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften zeigen, so beschloss ich, die diesbezüglichen Vorarbeiten erst mit dem gewöhnlichen Cholesterin vorzunehmen, welches leicht in grösserer Menge erhalten werden kann und über dessen Natur man gleichfalls noch völlig im Unklaren ist. Erst auf Grund der hiebei gesammelten Erfahrungen soll dann das ungleich kostbarere Hydrocarotin näher untersucht werden. Im Folgenden will ich einige Ergebnisse dieser Vorarbeit mittheilen.

---

[1] Sitzgsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 94, S. 719.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das Cholesterin, welches zu den hier beschriebenen Versuchen benützt wurde, stammte aus der Fabrik von H. Trommsdorff und war durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge gereinigt. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 147·5° C. (corr. = 148·5°). Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt zu 145 bis 146° angegeben. Die angegebene Zahl wurde jedoch selbst bei sehr langsamem Erwärmen erhalten. Das benützte Thermometer war völlig genau, in Zehntelgrade getheilt. Übrigens geben schon Wislicenus und Moldenhauer den Schmelzpunkt zu 147° an (Annal. d. Chem. Bd. 146, S. 179).

Moleculargewicht des Cholesterins.

Das Moleculargewicht des Cholesterins ist noch nicht mit jener Sicherheit festgestellt, welche zur Gewinnung einer ausreichend festen Grundlage für weitere Arbeiten über die Natur dieses Körpers unbedingt erforderlich wäre. Die gegenwärtig am häufigsten benützte Formel $C_{26}H_{44}O$ wurde nach Gmelin's Angabe (Handbuch d. org. Chemie; Bd. 4, S. 2093) zuerst von Gerhardt mit der Begründung aufgestellt, dass sie mit den Abkömmlingen am besten in Einklang zu bringen sei. Vordem waren ziemlich viele andere Formeln aufgestellt worden. Später bemühten sich namentlich Latschinoff und Walitzky zu beweisen, dass die Formel $C_{25}H_{42}O$ für das Cholesterin grössere Wahrscheinlichkeit habe. Sie führten hiefür insbesondere jene Thatsachen ins Feld, welche einen Zusammenhang des Cholesterins mit einem Pentaterpen vermuthen lassen. Auch Hesse gibt dieser Formel den Vorzug, da das optische Drehungsvermögen des Cholesterins kleiner ist als das des Phytosterins (Lieb. Annal.; Bd. 192, S. 175). Ebenso spricht auch Liebermann den Ausführungen Latschinoff's und Walitzky's eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu (Ber. d. d. chem. Gesell.; Bd. 18, S. 1803). Neuerer Zeit wurde dann von Th. Weyl[1] der Versuch gemacht, durch Bestimmung der Dampfdichte der vom Cholesterin sich ableitenden Cholesterone und Cholesterilene das Moleculargewicht des Chole-

[1] Arch. f. Anat. und Physiol., physiolog. Abthlg. 1886. S. 180 (Verhandlungen d. physiolog. Gesellsch. z. Berlin, Sitzg. v. 30. Octob. 1885). Im Auszuge in: Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1886. Referate, S. 618.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sterins festzustellen. Die dabei gewonnenen Zahlen sind jedoch leider nicht geeignet, volle Sicherheit in dieser Hinsicht zu geben. Die erwähnten Kohlenwasserstoffe erleiden nämlich dabei eine Dissociation und zerfallen in kleinere Moleküle, denen Weyl, unter der stillschweigend gemachten Voraussetzung, dass sie gleichartig und gleich gross sind, die Formel $C_5H_8 = {}^1/_5C_{25}H_{40}$ gibt, woraus dann natürlich für das Cholesterin die Formel $C_{25}H_{42}O$ folgen würde. Die erhaltenen Dampfdichten sind aber durchwegs grösser als die, einem Körper von der Formel C_5H_8 zukommende Dampfdichte, und es ist daher ganz gutmöglich, dass die vom Cholesterin sich ableitenden Kohlenwasserstoffe ein höheres als das angenommene Moleculargewicht haben, dass ferner die bei der Dissociation entstehenden Theilmoleküle ungleich gross sind und so das erhaltene Mittel die berechnete Dampfdichte übersteigt. So interessant und werthvoll daher auch diese Untersuchungen sind, so scheinen sie mir doch noch nicht hinzureichen, um die Frage nach dem Moleculargewicht des Cholesterins zu entscheiden. Ich versuchte daher durch genaue Untersuchung von Abkömmlingen des Cholesterins die Moleculargrösse desselben zu ermitteln. Hiezu benützte ich zunächst das Cholesterylbenzoat und bemühte mich, das Verhältniss zu bestimmen, in welchem Benzoësäure und Cholesterin durch Verseifung desselben erhalten werden. Das völlig reine Benzoat wurde in siedendem Alkohol am Rückflusskühler in Lösung erhalten, mit einem Überschuss von Normal-Alkali zersetzt und mit Normal-Schwefelsäure zurücktitrirt. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Bestimmung des Endpunktes der Titration sehr unsicher und überdies die schwere Löslichkeit des Benzoats sehr hinderlich. Es wurde daher versucht, die Menge des Cholesterins zu bestimmen, welche bei der Verseifung des Benzoats erhalten wird. Die verseifte, erkaltete und erstarrte Masse wurde abfiltrirt, mit wässerigem Alkohol und dann mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wurde stark eingeegnt, mit Wasser gefällt und nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser gleichfalls getrocknet und gewogen. Es zeigte sich jedoch, dass das Alkalibenzoat, wegen der Unbenetzbarkeit des Cholesterins durch Wasser, sich sehr schwierig vollständig aus dem Cholesterin entfernen lässt, während andererseits durch eine geringe

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Löslichkeit des Cholesterins in wässerigen Lösungen von Alkalibenzoat ein Verlust an Cholesterin entsteht. Es musste somit auch dieses Verfahren aufgegeben werden.

Ich schritt daher zur Analyse eines Bromabkömmlings und wählte hiezu das Bromacetat. Das Acetat wurde deshalb gewählt, da erwartet werden konnte, dass es sich beim Bromiren weniger leicht verändern werde als reines Cholesterin, was die Erfahrung auch bestätigte. Überdies ist das Acetat und sein Bromid weit schwerer löslich in Alkohol als das nicht acetylirte Cholesterin und daher leichter reinigbar. Die Bromirung wurde genau in der von Wislicenus und Moldenhauer angegebenen Art ausgeführt (Lieb. Annal.; Bd. 146, S. 178). Das trockene, völlig reine Cholesterylacetat wurde in wenig trockenem, sehr reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und, unter Abkühlung durch kaltes Wasser, so lange eine Auflösung von chlorfreiem Brom in Schwefelkohlenstoff eingetragen, bis eine bleibende Gelbfärbung eintrat. Zur Herbeiführung dieses Zustandes wurden auf 10 *g* des Acetats beiläufig 4 *g* Brom verbraucht. Während der Einwirkung entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Die Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, wobei sie sich unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff dunkelroth färbte. Der gänzlich amorphe, gelb gefärbte Verdunstungsrückstand wurde nach dem Zerreiben mit kaltem Wasser gewaschen und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet. Beides musste mehrmals wiederholt werden, um die letzten Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen. Die Masse wurde dann in möglichst wenig Äther gelöst und mit Alkohol gefällt. Sie fällt schön krystallinisch und lässt sich durch Waschen mit Alkohol leicht von der rothen Mutterlauge befreien. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ätheralkohol und Waschen mit Alkohol kann man die Verbindung völlig farblos und von unveränderlichem Schmelzpunkt erhalten. Zur Feststellung der Formel wurden zwei Elementaranalysen und zwei Brombestimmungen der über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Substanz vorgenommen. Zur Ausführung der letzteren wurde die Verbindung in Ätheralkohol gelöst, diese Lösung mit so viel Wasser versetzt als sie ohne Trübung verträgt und dann mit Natriumamalgam zerlegt. Nach dem Ein-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

dampfen wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen und in der wässerigen Lösung das Brom als Silberbromid bestimmt. Die Elementaranalyse wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom unter Vorlage von Silberdraht und Silberblech vorgenommen.

I. 0·5472*g* Substanz gaben 0·35065*g* BrAg;
II. 0·3249*g* Substanz gaben 0·7051*g* CO_2 und 0·2446*g* HO_2;
III. 0·3408*g* Substanz gaben 0·2173*g* BrAg;
IV. 0·3587*g* Substanz gaben 0·7790*g* CO_2 und 0·2618*g* H_2O.

Berechnet für:

$C_{26}H_{43}Br_2.C_2H_3O_2$	$C_{27}H_{45}Br_2.C_2H_3O_2$
C .....58·53	C .....59·18
H..... 8·03	H..... 8·18
Br ....27·85	Br ....27·19
O..... 5·58	O..... 5·44

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel:
C	—	59·19	—	59·22	59·20
H.....	—	8·38	—	8·12	8·25
Br ....27·26		—	27·13	—	27·19

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass der in Rede stehenden Verbindung die Formel $C_{27}H_{45}Br_2.C_2H_3O_2$ zukommt. Aus der früher mitgetheilten Menge des Broms, die zur Bromirung erforderlich war, sowie aus dem Umstande, dass sich hiebei kein Bromwasserstoff entwickelte, folgt weiter, dass der Körper ein Bromadditionsproduct ist, was auch mit dem von Wislicenus und Moldenhauer erhaltenen Bromid übereinstimmt. Dementsprechend müsste daher die Formel des Cholesterins $C_{27}H_{46}O$ lauten. Dieses Ergebniss ist auffallend, da es mit den bisherigen Annahmen nicht übereinstimmt. Es entsteht nun die Frage, ob dasselbe mit den Analysen der bisher bekannten Abkömmlinge in Einklang zu bringen ist. Vergleicht man die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Analysenergebnisse der Cholesterinabkömmlinge mit der unter der Voraussetzung berechneten procentischen Zusammensetzung, dass dem Cholesterin eine von den beiden Formeln $C_{26}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$ zukommt, so ergibt sich Folgendes: Die Analyse des Cholesteryl-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

chlorids (Planer, Lieb. Anal.; Bd. 118, S. 25) und des Natriumcholesterylats (Lindenmeyer, Journ. f. pr. Chem.; Bd. 90, S. 321) stimmen besser auf die Formel mit 27 Kohlenstoff. Die Analyse des Bromids (Wislicenus und Moldenhauer, a. a. O.) und des Amins (Löbisch, Ber. d. d. chem. Gesellsch.; Bd. 5, S. 513) stimmen besser auf die Formel mit 26 Kohlenstoff. Die Analysen des Dinitrocholesterins, des Nitrocholesterylchlorids (Preis und Raymann, Ber. d. d. chem. Gesellsch.; Bd. 12, S. 224) und des Bromcholesterylchlorids (Raymann, Bull. de la société chim. de Paris; Bd. 47, S. 898) lassen eine Deutung für beide Formeln zu. Das Heptachlorcholesterin von Schwendler und Meissner (Lieb. Annal.; Bd. 59, S. 107) dürfte wahrscheinlich kein einheitlicher Körper sein, da die Analysen bis zu 1% von einander abweichen; dieser Körper kann also hier nicht in Betracht gezogen werden. Das sogenannte Essigsäurecholesterin, ein Cholesterin mit Krystallessigsäure (Hoppe-Seyler, Journ. f. pr. Chem.; Bd. 90, S. 331) zeigt einen Essigsäuregehalt, der auf die Formel mit 27 Kohlenstoff besser stimmen würde als auf jede niedrigere, doch weichen auch hier die Analysen um 1% von einander ab, wodurch der Werth derselben für vorliegenden Zweck bedeutend vermindert wird. Die von Walitzky veröffentlichten Arbeiten sind mir leider in der Urschrift nicht zugänglich, weshalb ich seine Analysenergebnisse nicht mit zur Vergleichung heranziehen konnte. Jene Abkömmlinge endlich, welche organische Radicale enthalten, die blos aus den im Cholesterin vorkommenden Elementen bestehen, sind wegen des hohen Moleculargewichtes des letzteren für die vorliegende Frage ohne Bedeutung. Es ergibt sich somit, dass die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit beider Formeln nahezu gleich gross ist. Da vorläufig kein Grund vorhanden ist, an der Richtigkeit der Analysen oder an der Reinheit der Substanzen zu zweifeln, so bleibt nur die einzige Annahme übrig, dass im thierischen Körper verschiedene homologe Cholesterine vorkommen und in den hier besprochenen Verbindungen mehr oder weniger rein vorlagen. Diese Annahme gewinnt in der That bei näherer Betrachtung sehr an Wahrscheinlichkeit. Bekanntlich fand E. Schulze im Wollfett neben dem gewöhnlichen Cholesterin noch ein zweites, das Isocholesterin, was deutlich beweist, dass

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

bei ein und demselben Thiere Gemenge von Cholesterinen vorkommen können. Auch deutet er in einem Nachtrage zu einer mit Barbieri ausgeführten Arbeit (Journ. f. pr. Chem.; Bd. 25, S. 458) an, dass das Isocholesterin wahrscheinlich kein Isomeres, sondern ein Homologes des Cholesterins ist. Hesse sah sich durch gewisse Gründe veranlasst, es als wahrscheinlich hinzustellen, dass das Cholesterin, dem er die Formel $C_{25}H_{42}O$ gibt, im thierischen Körper häufig mit Phytosterin, welchem er die Formel $C_{26}H_{44}O$ zuschreibt, gemengt vorkomme (Lieb. Annal.; Bd. 192, S. 175). Ferner folgt aus den Eigenschaften der bisher bekannten Cholesterine, dass dieselben höchst wahrscheinlich zwei homologe Reihen bilden, wie ich dies bereits am Schlusse meiner Mittheilungen über das Hydrocarotin und Carotin (a. a. O., S. 729) näher zu begründen suchte und es würde daher die Auffindung zweier homologer Cholesterine nichts Befremdendes haben. Übrigens weichen auch die Angaben verschiedener Beobachter über die Eigenschaften des Cholesterins und seiner Abkömmlinge in einzelnen Punkten so wesentlich von einander ab, dass in diesen Fällen eher Isomerie als Homologie anzunehmen sein dürfte. So laufen z. B. die Angaben von Walitzky über das Verhalten des Cholesterins gegen Natrium und des Cholesterylchlorids gegen alkoholisches Ammoniak den Angaben anderer Beobachter ganz zuwider. Dabei ist beachtenswerth, dass Walitzky seine Untersuchungen durchwegs mit Cholesterin machte, welches aus Gehirn dargestellt war, während die meisten übrigen Chemiker ein aus Gallensteinen hergestelltes Cholesterin benützten. Es wäre daher nicht unmöglich, dass in den verschiedenen Organen der Thiere verschiedene Cholesterine vorkommen. Es ist dies umso wahrscheinlicher, als Schulze und Barbieri ein derartiges Verhalten für eine Pflanze, nämlich *Lupinus luteus*, bereits nachgewiesen haben (a. a. O.). Hier zeigte sich nämlich, dass in den Kotyledonen, sowie in den unveränderten Samen ein Cholesterin vorkommt, das am meisten Ähnlichkeit mit Phytosterin oder Paracholesterin hat, während sich in der Wurzel und dem hypokotylen Gliede der Keimpflanzen ein Cholesterin von viel höherem Schmelzpunkte und optischem Drehungsvermögen, das sogenannte Caulosterin vorfindet. Schulze und Barbieri sind zwar der Ansicht, dass das gewöhnliche Cholesterin noch am

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sichersten ein einheitlicher Körper sei, da sie sowohl aus Gallensteinen, wie aus Wollfett mit Hilfe des Benzoats denselben Körper erhielten und da das Benzoat stets einheitliche Eigenschaften habe. Wenn man jedoch bedenkt, wie ähnlich homologe Körper in ihren Eigenschaften sind und wie gerade die Darstellung mit Hilfe des leichter zu reinigenden Benzoats mit grösserer Sicherheit zu dem gleichen Körper führen musste, so kann man dieser einzelnen Beobachtung keinen allzu hohen Werth beimessen.

Es wird nun selbstverständlich noch weiterer Untersuchungen bedürfen, um festzustellen, ob die hier mitgetheilte Vermuthung den thatsächlichen Verhältnissen entspricht oder ob sie wieder fallen gelassen werden muss, und ich will daher noch vorläufig von einer Namengebung absehen. Jedenfalls aber wird man in der Folge bei Arbeiten mit Cholesterin der Abstammung desselben und seiner Einheitlichkeit die vollste Aufmerksamkeit zuwenden müssen. Was die Abstammung meiner Substanz anbelangt, so war dieselbe aus Gallensteinen gewonnen. Die Abstammung dieser letzteren ist mir jedoch nicht bekannt.

Im Folgenden sollen einige bisher nicht oder nur ungenau bekannte Eigenschaften mehrerer Abkömmlinge des Cholesterins mitgetheilt werden, wobei dem Cholesterin natürlich die Formel $C_{27}H_{46}O$ beigelegt werden muss.

1. Cholesterylacetat.

$$C_{27}H_{45}.C_2H_3O_2.$$

Löbisch (Ber. d. d. chem. Gesellsch.; Bd. 5, S. 513) stellte diesen Körper mit Hilfe von Acetylchlorid dar und gab seinen Schmelzpunkt mit 92° an. Ich benützte zur Darstellung Essigsäureanhydrid. 10 *g* Cholesterin wurden mit 7 *g* Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und anfangs aus Äther, dann aus Ätheralkohol umkrystallisirt, bis die Substanz einen unveränderlichen Schmelzpunkt zeigte. Dieser wurde zu 114—114·4° C. (corr. 114·3—114·7) gefunden. Raymann, der den Körper vor einiger Zeit in fast gleicher Weise hergestellt hat, fand 113° (Bull. de la soc. chim. de Paris; Bd. 47, S. 898).

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Herr Hofrath v. Zepharovich hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen und mir über dieselbe Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 8446 : 1 : 1 \cdot 7283. \quad \beta = 73° \ 38'.$$

Quergestreckte schmale Täfelchen oder Nadeln, vorwaltend von $\{001\}\,oP$, $\{100\}\,\infty P\infty$, $\{\bar{1}01\}\,P\infty$ und $\{110\}\,\infty P$ begrenzt: untergeordnet: $\{010\}\,\infty P\infty$, $\{011\}\,P\infty$, $\{111\}\,-P$ und $\{112\}\,-\frac{1}{2}P$. Zwillinge nach $\{001\}$.

	Berechnet	Gemessen	Z
(001) : (100)	= 73° 38′	73° 43′	13
(001) : ($\bar{1}$01)	= 50° 41·3′	50° 40′	12
(110) : (100)	= 60° 32′	60° 32′	10
(110) : (001)	= 82° 2′	82° 2′	15
(111) : (100)	= 57° 32·3′	57° 32′	2
(111) : (110)	= 25° 51·6′	25° 42′	2
(112) : (111)	= 16° 22·3′	16° 20′	3

Die Hauptauslöschungen liegen parallel der Kante zwischen (001) und (100) und senkrecht darauf; optische Axen sind durch diese Flächen nicht zu sehen. Die geringen Dimensionen der Krystalle verhinderten eine weitere optische Untersuchung.“

Beim Abkühlen des geschmolzenen Cholesterylacetats tritt vor dem Erstarren (nicht nach demselben, wie Raymann angibt) eine eigenthümliche, sehr prächtige Farbenerscheinung auf. Man kann die Erscheinung schon im weiteren Haarröhrchen, wie es zur Bestimmung des Schmelzpunktes dient, beobachten, viel besser jedoch, wenn man die Substanz auf einem Objectträger unter Bedeckung mit einem Deckgläschen schmilzt. Man sieht dann bei Betrachtung im zurückgeworfenen Lichte an einer Stelle eine lebhaft smaragdgrüne Farbe auftreten, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet, dann blaugrün, stellenweise auch tiefblau wird, hierauf in Gelbgrün, Gelb, Orangeroth und endlich in Hochroth übergeht. Von den kältesten Stellen aus erstarrt dann die Masse in Sphärokrystallen, welche, ziemlich rasch vordringend, die Farbenerscheinung verdrängen, wobei die Farbe gleichzeitig verblasst. Im durchfallenden Lichte spielt sich die Erschei-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

nung in den Ergänzungsfarben ab, die aber ungemein blass, kaum wahrnehmbar sind. Ähnliche Farbenerscheinungen scheinen bei mehreren Cholesterinabkömmlingen vorzukommen. So gibt Planer (a. a. O.) an, dass das Cholesterylchlorid während des Erkaltens aus dem Schmelzflusse eine violette Farbe zeigt, die beim Erstarren wieder verschwindet. Raymann (a. a. O.) führt über denselben Körper ähnliche Beobachtungen an. Löbisch (a. a. O.) gibt an, dass das Cholesterylamin beim Schmelzen eine bläulich violette „Fluorescenz" zeige und erwähnt auch das Vorkommen der gleichen Erscheinung beim Cholesterylchlorid. Ich selbst beobachtete eine ähnliche Erscheinung beim Cholesterylbenzoat (s. später) und Latschinoff gibt für das Silbersalz der Cholestensäure, welche durch Oxydation des Cholesterins entsteht, an, dass es sich beim Schmelzen stahlblau färbe, was wohl in gleicher Weise zu deuten ist. Eine beim Cholesterylbenzoat auftretende, später beschriebene Begleiterscheinung, sowie namentlich die unter dem Mikroskope während des Auftretens der Farbenerscheinung wahrnehmbaren Veränderungen brachten mich auf die Vermuthung, dass hier physikalische Isomerie vorliege und ich ersuchte deshalb Prof. O. Lehmann in Aachen, wohl gegenwärtig der beste Kenner dieser Erscheinungen, um nähere Untersuchung des Acetats und Benzoats nach dieser Richtung. Derselbe hatte die Liebenswürdigkeit, die Untersuchung vorzunehmen und fand in der That bei beiden Verbindungen Trimorphismus vor. Das Zustandekommen der Farbenerscheinung konnte jedoch bis jetzt nicht in zufriedenstellender Weise erklärt werden. Nur soviel steht fest, dass dieselbe mit der Ausscheidung und dem Wiederauflösen einer bis jetzt noch völlig räthselhaften Substanz in innigem Zusammenhang steht. Ob diese Substanz durch eine physikalische oder chemische Veränderung entsteht und verschwindet, war bisher unmöglich zu entscheiden. Im Folgenden mögen die wichtigsten Ergebnisse der auf das Cholesterylacetat bezüglichen Untersuchungen Prof. Lehmann's Platz finden.[1]

1. Modification. Wird beim Krystallisiren aus Lösungsmitteln erhalten. Monosymmetrisch. Die Krystallformen sind die

[1] Ausführliches wird derselbe später veröffentlichen.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

oben beschriebenen, von Prof. v. Zepharovich gemessenen. Beim Erwärmen werden die Krystalle, ehe sie schmelzen, trübe, indem sie in ein Haufwerk von Krystallen der dritten Modification zerfallen.

2. Modification. Entsteht beim raschen Erkalten des Schmelzflusses, und zwar in Sphärokrystallen. Setzt man hiebei Xylol zu, so kann man Einzelnkrystalle erhalten. Dieselben bilden dünne, grosse Blättchen des monosymmetrischen Systems, haben rhombische Umgrenzung und einen spitzen Winkel von etwa 63°. Beim Erwärmen werden die Krystalle dieser Modification gleichfalls trübe, indem sie sich in ein Haufwerk von Krystallen der dritten Modification verwandeln.

3. Modification. Entsteht beim Erwärmen der ersten und zweiten Modification, sowie beim langsamen Abkühlen der geschmolzenen Substanz. Sie konnte nicht in bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Die einfachsten und regelmässigsten Formen waren längliche Rechtecke mit symmetrischer Auslöschung.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die erste Modification zur dritten enantiotrop, die zweite zur dritten monotrop ist. Die erste Modification ist bei gewöhnlicher Temperatur, die dritte bei höherer Temperatur am beständigsten. Die zweite dagegen vermag unter keinen Verhältnissen die beiden anderen zur Umwandlung in ihren eigenen Zustand zu veranlassen.

Die Untersuchungen Prof. Lehmann's über die Farbenerscheinung ergaben, dass dieselbe durch Ausscheidung einer Substanz erzeugt wird, deren Structur an ein Aggregat von Sphärokrystallen erinnert, insofern man vielseitige Felder erkennen kann, deren jedes bei gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz zeigt. Bei genauerer Untersuchung zeigte sich jedoch, dass diese Substanz aus Tropfen besteht, die durch sehr feine nur bei starken Vergrösserungen wahrnehmbare Krystalle eine zackige Umgrenzung erhalten. Die Masse ist nämlich ganz flüssig und man kann durch Bewegung des Deckglases die Gestalt der Tropfen leicht verändern. Bringt man durch schaukelnde Bewegungen eine möglichst feine Vertheilung und gleichmässige Mischung des ausgeschiedenen Körpers mit der übrigen Flüssigkeit zu Stande, so wird dadurch die Lebhaftigkeit

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

und Schönheit der Farbenerscheinung bedeutend erhöht. Die farbenerzeugende Substanz zeigt ferner eine starke, mit der Temperatur wechselnde Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, welche für die einzelnen Farben sehr verschieden stark ist und bei höherer Temperatur nach rechts, bei niedererer nach links gerichtet ist. Wenn bei weiterem Auskühlen die Farbenerscheinung verschwindet und der Krystallisation Platz macht, so löst sich die ausgeschiedene Substanz wieder auf, indem sie plötzlich in eine eigenthümliche Bewegung geräth und allmälig verschwindet.

Die Natur der farbenerzeugenden Substanz konnte bisher nicht ermittelt werden. Eine Verunreinigung kann nicht vorliegen, da die Erscheinung bei verschiedenen Cholesterinabkömmlingen vorkommt und ich sie übrigens auch schon bei einem Abkömmlinge des Hydrocarotins beobachtet habe.

Das Cholesterylacetat zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Gelb- und Braunfärbung und Entwicklung stechend brenzlich riechender Dämpfe. Ein kleiner Theil der Substanz sublimirt dabei unzersetzt. Abspaltung von Essigsäure, wie Raymann angibt, konnte ich jedoch dabei nicht nachweisen. Auch die Angabe des Letzteren, dass das Acetat durch Wasser zerlegt werde, kann ich nicht bestätigen. Selbst nach längerem Kochen mit Wasser konnte ich eine Zersetzung nicht nachweisen. Das durch Erhitzen theilweise zersetzte Acetat hat die Eigenthümlichkeit, dass es durch rasche Abkühlung in einen Zustand versetzt wird, in welchem es auch bei gewöhnlicher Temperatur die oben erwähnte Farbenerscheinung, und zwar dauernd, zeigt.

2. Bromcholesterylacetat.

$$C_{27}H_{45}Br_2 . C_2H_3O_2.$$

Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits früher beschrieben. Derselbe ist in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich. Aus Ätheralkohol erhält man ihn bei sehr langsamer Verdunstung in sehr dünnen, 1—2*cm* langen, stark glänzenden Tafeln. Die Verbindung ist dimorph. Die beiden Modificationen bildeten sich unter wesentlich gleichen Bedingungen beim Krystallisiren aus Ätheralkohol. Die ersten drei, durch Umkrystal-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

lisiren derselben Substanz erhaltenen Formen waren asymmetrisch, die zuletzt gebildeten Krystalle dagegen monosymmetrisch. Herr Hofrath v. Zepharovich war so gütig, die krystallographische Untersuchung vorzunehmen und mir von den Ergebnissen derselben Folgendes mitzutheilen:

„*A.* Monosymmetrische Form.

$a : b : c = 1 \cdot 3283 : 1 : 2 \cdot 5346. \quad \beta = 82° 9'.$

Orthodiagonal verlängerte, dünne Täfelchen mit vorwaltenden $\{001\}oP$, $\{100\}\infty P\infty$, $\{\bar{1}11\}P$ und untergeordneten $\{011\}P\infty$, $\{101\}-P\infty$, $\{\bar{1}01\}P\infty$, $\{\bar{1}12\}{}^1/_2P$.

	Berechnet	Gemessen	Z
$(001) : (100)$	—	82° 9′	20
$(011) : (001)$	68° 17′	68° 17′	6
$(011) : (100)$	87° 6′	87° 5′	4
$(\bar{1}11) : (001)$	—	76° 45·6′	13
$(\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	—	56° 43·3′	9
$(\bar{1}12) : (001)$	61° 2′	61° 10′	7
$(\bar{1}12) : (\bar{1}00)$	62° 55·5′	62° 47·5′	3

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{001\}$. Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zu $(001 : 100)$. Ebene der optischen Axen parallel $\{010\}$.

B. Asymmetrische Form.

Die Elemente ähnlich jenen von *A*, zur Berechnung derselben fehlen aber sichere Bestimmungen in genügender Zahl. Die Combinationen der rhomboïdischen Täfelchen, oft den monosymmetrischen ähnlich und als $\{001\}.\{100\}.\{\bar{1}11\}.\{11\bar{1}\}$ gedeutet, besitzen auch ähnliche Kantenwinkel, wie folgende Vergleichung zeigt:

	A	Z	B	Z
$(001) : (100)$	82° 9′	20	81° 17′	25
$(\bar{1}11) : (001)$	76° 46′	13	77° 57′	9
$(\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	56° 43′	9	56° 35′	5
$(\bar{1}12) : (001)$	61° 10′	7	60° 18′	4
$(\bar{1}12) : (\bar{1}00)$	62° 47·5′	3	64° 57′	4

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Spaltbarkeit nach {001} und {010}. An einem Täfelchen ergab sich (010) : (100) = 88° 47′ und (010) : (001) = 96° 56′, an zwei anderen wurde (010) : (001) = 91° 43′ und 91° 57′ gefunden. Im optischen Verhalten ist kein Unterschied zwischen den geometrisch ähnlichen Formen *A* und *B* zu bemerken."

Der Körper ist etwas lichtempfindlich. Im zerstreuten Tageslichte wird er nach etwa 3—4 Wochen gelblich, später röthlichgelb bis braun. Hiebei entwickelt sich Bromwasserstoff. Die verfärbte Substanz ist amorph. Bei Abschluss des Lichtes ist die Verbindung völlig unveränderlich. Der Schmelzpunkt ist bei den beiden physikalisch isomeren Formen nicht ganz gleich. Die monosymmetrische schmilzt bei 117·6° C. (corr. = 118·0), die asymmetrische bei 115·4° C. (corr. = 115·8). Beim Schmelzen färbt sich die Substanz schwach gelblich. Nach dem Erkalten bleibt sie glasig und kann nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden. Offenbar findet eine geringe Zersetzung statt.

Lässt man in ätherischer Lösung auf die Verbindung Natriumamalgam einwirken, so erhält man wieder Cholesterin; doch scheint neben demselben noch ein anderer Körper gebildet zu werden. Nach Entfernung des Natriums durch Überführung in Natriumchlorid und wiederholtes Behandeln mit Äther kann man durch fractionirtes Krystallisiren eine kleine Menge Cholesterin in farblosen Krystallen neben einer grösseren Menge eines gelben, amorphen Körpers erhalten. Das so erhaltene Cholesterin schmolz bei 146·5°, war aber noch nicht völlig rein, da die geschmolzene Masse eine schwach gelbe Farbe hatte. Wislicenus und Moldenhauer erhielten aus Bromcholesterin durch Natriumamalgam gleichfalls Cholesterin, und zwar vom Schmelzpunkt 147° (a. a. O.).

Da durch Einwirkung von Alkali auf das Bromacetat die Bildung eines Cholesterinabkömmlings mit zwei neuen Hydroxylgruppen zu erwarten ist, so wurde diese Reaction ausgeführt. Wässerige Kalilauge wirkt nur sehr langsam und unvollständig; es muss somit alkoholische genommen werden. Es wurde dabei ein gelber, in Alkohol schwer, in Äther leicht löslicher Körper erhalten, der bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen war und dessen Untersuchung daher nicht weiter geführt werden konnte. Er bildet eine sehr zähe, klebrige Masse, welche sich nach

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

längerem Stehen mit einer harten, spröden, pulverbaren Schichte überzieht. Versetzt man seine Chloroformlösung mit Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäureschichte blutroth mit grüner Fluorescenz, die Chloroformschichte dagegen nimmt nur eine sehr blass rosenrothe Färbung an. Er verhält sich somit anders als Cholesterin.

3. Cholesterylbenzoat.

$C_{27}H_{45}.C_7H_5O_2$.

Dieser Körper wurde zuerst von Berthelot (Ann de chim. [3], Bd. 56, S. 54) durch Erhitzen mit Benzoësäure, dann von Schulze (Journ. f. pr. Chem. [2], Bd. 7, S. 170) durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid dargestellt. Ich wendete letzteres Verfahren in etwas einfacherer Ausführung an. 10 *g* wasserfreies Cholesterin wurden mit 12 *g* Benzoësäureanhydrid etwa $1^1/_2$ Stunden in einem offenen Kölbchen im Schwefelsäurebade auf 150 bis 160° C. erwärmt. Die Überführung in den Ester ist dann fast vollständig und es bleibt nur noch sehr wenig unverbunden. Man erhält auch niemals eine bräunlich gefärbte Schmelze, wie sie Schulze bekam. Erwärmt man nur $^1/_2$ Stunde auf etwa 130 bis 140°, so entziehen sich etwa 60% des Cholesterins der Reaction. Die erstarrte Schmelze wurde zweimal mit Methylalkohol ausgekocht und der Rückstand wiederholt aus Ätheralkohol umkrystallisirt. Krystallgestalt und Löslichkeitsverhältnisse stimmen genau mit den Angaben Schulze's. Die schönsten Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten einer Lösung in Äther, die mit soviel Alkohol versetzt wurde, als sie ohne Trübung verträgt.

Herr Hofrath v. Zepharovich, welcher so freundlich war, auch diese Krystalle zu untersuchen, theilte mir über dieselben Folgendes mit:

„Krystallsystem tetragonal.

$$a : c = 1 : 0 \cdot 9045.$$

Quadratische Täfelchen mit ebenem {001} *oP* und sehr schmalen, meist horizontal gestreiften Seitenflächen von {111} *P*, {4}{g}$^4/_3$*P*, {221} 42 *P* und {441} 4 *P*.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

	Berechnet	Gemessen	Z
$(111):(001)$	$= 51° 59'$	$52° 25'$	7
$(443):(001)$	$= 59° 37'$	$59° 44'$	17
$(443):(\bar{4}\bar{4}3)$	$= 75° 10{\cdot}6'$	$75° 12'$	2
$(221):(001)$	$= 68° 39'$	$68° 43'$	17
$(221):(2\bar{2}1)$	$= 82° 23'$	$82° 24'$	5
$(441):(001)$	$= 78° 76{\cdot}5'$	$78° 35'$	7

Im Konoskop erwiesen sich die Kryställchen optisch einaxig negativ."

In Bezug auf den Schmelzpunkt zeigte sich eine wesentliche Abweichung von den Angaben Schulze's. Letzterer fand denselben zu 150—151°.

Ich konnte jedoch trotz lange fortgesetzter sorgfältiger Reinigung nur 145·5° (corr. 146·6°) finden. Es fiel mir jedochauf, dass die Substanz dabei nicht zu einer klaren, durchsichtigen, sondern stets zu einer trüben, nur durchscheinenden Flüssigkeit schmolz, was ich anfangs für ein Zeichen von Unreinheit hielt, obwohl sich an der Verbindung, sowohl bei mikroskopischer wie bei krystallographischer Untersuchung kein Anzeichen von Ungleichartigkeit entdecken liess. Bei näherer Untersuchung zeigte sich denn auch, dass beim Erwärmen auf höhere Temperatur plötzlich die Trübung verschwindet. Dies geschieht bei 178·5° (corr. 180·6). Gleichzeitig fand ich, dass die so hoch erhitzte Substanz beim Auskühlen ganz ähnliche Farbenerscheinungen zeigt, wie sie beim Acetat bereits beschrieben wurden.

Diese merkwürdige Erscheinung des Vorhandenseins von zwei Schmelzpunkten, wenn man sich so ausdrücken darf, und des Auftretens der Farbenerscheinung war es hauptsächlich, welche mich auf den Gedanken brachte, dass hier und beim Acetat physikalische Isomerie vorliegen müsse, weshalb ich Prof. Lehmann in Aachen um nähere Prüfung dieser Verhältnisse bat.

Die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchungen über das Benzoat sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Das Cholesterylbenzoat kann, wie das Acetat, in drei Modificationen auftreten.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

1. Modification. Wird durch Krystallisation aus Lösungsmitteln erhalten und bildet die oben beschriebenen tetragonalen Krystalle. Sie schmilzt wesentlich höher als die beiden anderen Modificationen. Beim Erwärmen bleiben die Krystalle klar, verwandeln sich somit nicht in eine andere Modification.

2. Modification. Dieselbe entsteht beim Erstarren und raschen Abkühlen des geschmolzenen Körpers. Sie schmilzt etwas, aber nicht sehr erheblich niedriger als die dritte Modification und bildet flache Nadeln oder schmale Blättchen des rhombischen Systems.

3. Modification. Entsteht beim langsamen Abkühlen des geschmolzenen Körpers, sowie beim Erwärmen der rasch erstarrten Masse (2. Modification) bis fast zum Schmelzen. Sie schmilzt etwas höher als die zweite Modification und bildet dünne, breite Blätter mit nahezu quadratischer Begrenzung und symmetrischer Auslöschung.

Die drei Modificationen stehen zu einander im Verhältniss der Monotropie.

Die Farbenerscheinung, welche beim Auskühlen der geschmolzenen Substanz eintritt, verläuft etwas anders als beim Acetat.

Beim Abkühlen der klargeschmolzenen Verbindung tritt an einer Stelle eine tief violettblaue Farbe auf, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet und fast ebenso rasch wieder verschwindet, indem an ihre Stelle eine gleichmässige Trübung tritt. Die Masse bleibt dann eine Zeit lang trübe, aber flüssig; bei weiterer Abkühlung tritt dann zum zweitenmale die gleiche Farbenerscheinung auf und indem dieselbe vorschreitet, erfolgt hinter ihr ein krystallinisches Erstarren der Masse und damit auch ein gleichzeitiges Verschwinden der Farbenerscheinung. Ist die geschmolzene Schichte des Benzoats mindestens 2—3 *mm* dick, so treten, ausser der violettblauen Farbe, auch alle übrigen beim Acetat angegebenen Farben auf. Die farbenerzeugende Substanz bewirkt hier also auch die Trübung. Sie scheidet sich, wie beim Acetat, in Tropfen aus, in denen sich Krystalle vorfinden und löst sich kurz vor dem Erstarren wieder auf. Der Vorgang der Ausscheidung und Auflösung wird von der Farben-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

erscheinung begleitet, während in der Zwischenzeit nur einfache Trübung hervorgerufen wird. Ferner zeigt die farbenerzeugende Substanz, wie beim Acetat, chromatische Polarisation, nur ist dieselbe nicht so stark wie dort und es treten dabei nicht so viele Farben auf.

Auf die Mittheilung anderer, unter dem Mikroskope wahrnehmbarer Einzelnheiten, sowie auf eine Erklärung der Erscheinung muss vorläufig verzichtet werden, da die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

Ob die abweichende Angabe Schulze's über den Schmelzpunkt durch die beim Schmelzen auftretende Trübung, welche thatsächlich das Beobachten sehr erschwert und beirrt, veranlasst wurde, oder ob Schulze vielleicht ein anderes Cholesterin unter den Händen hatte, ist aus den vorliegenden Angaben nicht zu entscheiden.

Nebenbei möge hier erwähnt sein, dass ich, einmal auf die Farbenerscheinung aufmerksam gemacht, dieselbe nunmehr auch beim Hydrocarotin gefunden habe. Hier zeigt sie jedoch blos das Benzoat, während das Acetat davon frei ist, was zur bequemen Unterscheidung dieser beiden Cholesterine benützt werden kann.

Das Hydrocarotylbenzoat zeigt auch, ganz wie die entsprechende Verbindung des Cholesterins, zwei Schmelzpunkte, was ich früher gleichfalls übersehen hatte.

Das Cholesterylbenzoat wird beim Kochen mit Wasser gar nicht, mit wässeriger Kalilauge sehr schwer und nur unbedeutend, mit alkoholischer Kalilauge, besonders bei Zusatz von Äther, ziemlich leicht zerlegt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich theilweise, wobei Benzoësäure abraucht und sich an kälteren Stellen verdichtet, zum Theil sublimirt es unzersetzt.

Bei stärkerem Erhitzen wird es gelb und erstarrt dann nach dem Auskühlen theilweise glasig. In diesem Zustande kann man in ihm, wie beim Acetat, durch rasches Abkühlen die Farbenerscheinung bei gewöhnlicher Temperatur dauernd erhalten.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

4. Natriumcholesterylat.

$C_{27}H_{45}O.Na$.

O. Lindenmeyer erhielt durch Einwirkung von Natrium auf Cholesterin, das in gereinigtem Steinöl gelöst war, unter Wasserstoffentwicklung obige Verbindung (Journ. f. pr. Chem.; Bd. 90, S. 321). Walitzky gibt an, dass Natrium aus wasserfreiem Cholesterin keinen Wasserstoff entwickle (Beilstein, Handb. d. org. Chem.; 1. Aufl., Bd. 2, S. 1376). Obwohl Lindenmeyer ausdrücklich angibt, völlig wasserfreies Cholesterin und über Natrium gereinigtes Steinöl verwendet zu haben, war es doch nothwendig, sich über den Gegenstand durch Wiederholung des Versuches Klarheit zu verschaffen. Die Darstellung geschah, mit geringen Abweichungen, nach den Angaben Lindenmeyer's. 10 *g* Cholesterin, welche durch Trocknen bei 100° völlig entwässert worden waren, wurden in Petroleumäther gelöst. Dieser war vorher durch Stehen und Destilliren über Chlorcalcium und dann über Natrium entwässert und gereinigt worden. Hierauf wurde Natrium, das durch Umschmelzen unter Steinöl gereinigt und unter Petroleumäther in papierdünne Blättchen zerschnitten worden war, in kleinem Überschusse eingetragen. Es beginnt sich sogleich Wasserstoff zu entwickeln und die Natriumstücke überziehen sich mit einer weissen Kruste, ganz wie es Lindenmeyer beschreibt. Die sehr feine Zertheilung des Natriums ist für die möglichste Beschleunigung der Reaction sehr wichtig. Bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe übrigens ziemlich langsam vor sich. Erhitzt man dagegen am Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers, so ist sie, bei der oben angegebenen Menge von Cholesterin, in etwa 2—3 Tagen vollendet, was man daran erkennt, dass sich die Natriumstücke nicht mehr mit einer weissen Kruste überziehen, sondern völlig rein bleiben. Die Flüssigkeit ist dann ein dicker, weisser Brei geworden. Dieser Brei wurde abfiltrirt, mit etwas Petroleumäther gewaschen und dann durch Lösen in wasserfreiem Chloroform vom Natrium befreit. Die Lösung geht so rasch vor sich, dass das Natrium auf das Chloroform kaum einwirkt. Beim freiwilligen Eindunsten der Lösung oder beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man die Verbindung mit allen Eigenschaften,

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

die Lindenmeyer bereits beschrieben hat. Zu denselben wäre höchstens noch hinzuzufügen, dass der Körper auch in Petroleumäther etwas löslich ist.

Die erhaltene Verbindung wurde dazu benützt, um zu prüfen, ob sie bei Behandlung mit Kohlendioxyd nicht in eine Säure übergeführt werden könne.

Beim Einleiten in die Chloroformlösung schied sich jedoch nur Natriumcarbonat aus, während reines Cholesterin in Lösung blieb.

5. Nitrocholesterin.

Behandelt man eine heiss gesättigte Lösung von Cholesterin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1·54) in der Siedehitze, solange noch eine starke Entwicklung rother Dämpfe stattfindet, und giesst dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser, so erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im luftverdünnten Raum einen festen, dunkelrothgelben, im gepulverten Zustande gelben, geruch- und geschmacklosen Nitrokörper, welcher bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Derselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch in wässerigem Ammoniak und wässeriger Alkalilauge sehr leicht zu einer dunkelrothen, bitter schmeckenden Flüssigkeit, welche im gesättigten Zustande neutral reagirt und mit den in Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erden und der meisten Metalle gelbe oder rothbraune Niederschläge liefert. Dieser Körper ist offenbar derselbe, welcher sich bei der Schiff'schen Reaction auf Cholesterin bildet.

Er ist in Alkohol leicht, sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Die alkalische Lösung lässt sich durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydiren, doch gelang es mir bis jetzt nicht, ein fassbares Oxydationsproduct zu erhalten.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt der Körper rasch und leicht, aber ohne eigentliche Verpuffung. Er schmilzt bei 93 bis 94° C. unter starkem Schäumen, was auf eine Zersetzung hindeutet.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Schliesslich sei mir noch gestattet, allen Jenen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, welche mich bei Ausführung vorliegender Arbeit unterstützten, und zwar: Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Ad. Weiss für die Beschaffung des Materials und die Entlastung von anderweitigen Arbeiten; Herrn Prof. Dr. F. W. Gintl für die gütige Gewährung der Benützung der Einrichtungen seines Laboratoriums; Herrn Hofrath Ritter von Zepharovich für die bereitwillige Ausführung der Krystallmessungen und Herrn Prof. Dr. O. Lehmann für die freundliche Übernahme und Durchführung der mikrophysikalischen Untersuchungen.